

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2937/86

(51) Int.Cl.⁵ : C04B 16/02
C04B 16/06

(22) Anmeldetag: 4.11.1986

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 2.1990

(45) Ausgabetag: 27. 8.1990

(56) Entgegenhaltungen:

DE-A-3423286 DE-A-2829759 DE-A-2158654 DE-A-2026700
DE-C- 846524 CH-A- 636831 GB-A-2105636

(73) Patentinhaber:

ETERNIT-MERKE LUDWIG HATSCHEK AKTIENGESELLSCHAFT
A-4840 VÖCKLABRUCK, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) MISCHUNG ZUR HERSTELLUNG VON FORMKÖRPERN SOWIE DEREN VERWENDUNG UND DARAUS GEBILDETE FORMKÖRPER

(57) Es wird eine Mischung zur Herstellung von faserhältigen, vorzugsweise hydraulisch gebundenen, Formkörpern, insbesondere nach dem Naßverfahren, die in üblicher Weise mindestens ein Bindemittel, Zellulosefasern und gegebenenfalls andere Fasern, insbesondere organische Synthesefasern, und/oder Fibrillen sowie gegebenenfalls reaktive und/oder inerte anorganische Füllstoffe sowie gegebenenfalls Anmachwasser enthält, vorgeschlagen, in der direkt mit mindestens einem bekannten hydrophobierenden Leimungsmittel für Zellulosefasern behandelte Zellulosefasern und/oder Zellulosefasern neben mindestens einem hydrophobierenden, an Zellulosefasern bindenden Leimungsmittel für Zellulosefasern vorliegen, sowie die Verwendung dieser Mischung in einem Verfahren, insbesondere einem Naßverfahren, zur Bildung von Formkörpern, bei dem die gepreßten oder ungepreßten Formkörper vor, während und/oder nach dem Abbinden einer Härtung bei Temperaturen bis zu etwa 220 ° C, insbesondere zwischen 60 und 180 ° C, während einer Zeitspanne von bis zu etwa 45 h, insbesondere von 8 bis 40 h, unterzogen werden, und endlich aus den Mischungen, vorzugsweise nach dem angegebenen Verfahren gebildete Formkörper.

Die Erfindung betrifft eine Mischung zur Herstellung von faserhaltigen, vorzugsweise hydraulisch gebundenen Formkörpern, insbesondere nach dem Naßverfahren, die in üblicher Weise mindestens ein Bindemittel, Zellulosefasern und gegebenenfalls andere Fasern, insbesondere organische Synthefasern, und/oder Fibrillen sowie gegebenenfalls reaktive und/oder inerte anorganische Füllstoffe sowie gegebenenfalls Anmachwasser enthält, sowie deren Verwendung und daraus gebildete Formkörper.

Derartige Werkstoffmischungen, auch Ansätze genannt, können neben Bindemitteln, Fasern und/oder Fibrillen und gegebenenfalls Füllstoffen weiterhin übliche Zuschläge und Hilfsstoffe wie z. B. Verflüssiger, Abbindeegler, insbesondere Abbindebeschleuniger, Flockungshilfen, Elastifizierungsmittel, und/oder dgl. enthalten. Alle diese bekannten und nachstehend näher erläuterten Bestandteile werden als von der obigen Definition der Mischung nicht zwingend umfaßt angesehen.

Diese Mischungen werden, wenn sie hydraulisch aushärten, zumindest mit der dafür nötigen Wassermenge angemacht und - beim Naßverfahren nach einer Vorentwässerung - einer Formgebung unterworfen, wobei gegebenenfalls ein Preßvorgang stattfindet, und die Formkörper werden aushärten gelassen, wobei vorzugsweise Prozeßwärme von außen zugeführt und/oder Abbindewärme gespeichert und auch in feuchter Atmosphäre sowie unter erhöhtem Druck gehärtet werden kann.

So werden z. B. vorgeformte Platten auf Preßblechen angeordnet, die beladenen Preßbleche zu einem Stapel zusammengesetzt, der Stapel zusammengespannt und anschließend in einem Autoklaven wärmegehärtet. Weitere Möglichkeiten sind die gleichzeitige Einwirkung von Preßdruck und Wärme, wobei besonders günstig die Wärmeeinwirkung bereits vor der Druckeinwirkung beginnen kann, z. B. durch Verwendung vorgeheizter Preßbleche; es können auch beladene Formbleche und Formblechstapel ohne Verpressung zur Anwendung kommen und die Härtung z. B. in einem Tunnelofen ohne Überdruck durchgeführt werden.

Der Einsatz verschiedener Fasertypen und reaktiver bzw. nicht-reaktiver Füllstoffe ist bekannt und vielfältig untersucht worden. So beschreibt z. B. die AU-PS 515 151 eine asbestfreie Mischung zur Herstellung von Faserzementprodukten, die aus Zement, SiO_2 und Zellulosefasern besteht, wobei 6 - 12, insbesondere 8, Masse-% Zellulosefasern vorliegen, von denen mindestens ein Anteil so fibrilliert ist, daß der Faserzusatz im gesamten eine Freiheit (Aufmahlgrad) von 350 bis 600 Csf aufweist. Die Mischung wird naß verarbeitet und gehärtet, z. B. im Autoklaven.

Die EP-A 0 068 742 (entsprechend GB-A 2 105 636) betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines asbestfreien Formkörpers, z. B. eine Verkleidungs- oder Dachplatte, bei dem eine wässrige Aufschlämmung unter Entwässerung geformt wird, die - bezogen auf Trockensubstanz - 50-90 % Zement, 5-40 % hochreaktive puzzolanische Kieselsäure und 5-15 % Zellulosefasern enthält, und wobei durch Lufthärtung eine Reaktion zwischen dem Zement und der Kieselsäure stattfinden gelassen wird. Es werden unbehandelte Zellulosefasern eingesetzt, als Aufmahlgrad werden 18-35° SR angegeben.

Als hochreaktive puzzolanische Kieselsäure wird eine solche mit mindestens 80 % SiO_2 -Gehalt und vorzugsweise mit einer BET-Oberfläche von mindestens 15.000, insbesondere mindestens 25.000 m^2/kg vorgeschlagen. Der Einsatz derartiger Kieselsäuren als Zusatz zu üblichem Beton sowie die puzzolanische Reaktion zwischen dem bei der Hydratation des Zements freiwerdenden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und der Kieselsäure war schon vorher bekannt gewesen. Die Formkörper gemäß der EP-A 0 068 742 können zusätzlich Verstärkungsfasern sowie pulverförmige, körnige oder schuppen- bzw. blättchenförmige Füllstoffe enthalten. Als Verstärkungsfasern werden anorganische Fasern, z. B. Glas- oder Mineralwollfasern, und organische Fasern, z. B. Polypropylenfasern, genannt.

Die Formkörper nach der EP-A 0 068 742 können, wenn notwendig, zur Erhöhung ihrer Dichte verpreßt werden und werden anschließend warm gehärtet. Zu diesem Zweck werden die Formkörper entweder durch einen Wärmetunnel mit mindestens 60 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von mindestens 85 % mit einer Verweilzeit von vorzugsweise mindestens 24 h geschickt, oder an der Luft lediglich durch die frei werdende Reaktionswärme gehärtet. Im letzteren Falle wird die Abdichtung und Wärmeisolierung von Plattenstapeln empfohlen, um Wärme- und Feuchtigkeitsverluste zu verhindern.

Ein ähnliches Verfahren wird in der EP-A 0 127 960 beschrieben. Dort werden faserverstärkte Formkörper mit einer Dichte von mindestens 600 kg/m^3 , z. B. Flach- oder Wellenplatten, dadurch hergestellt, daß eine wässrige Aufschlämmung, die -bezogen auf Trockensubstanz- 5 bis 30 %, Fasern, davon mindestens 5 % Zellulosefasern, 15 bis 50 % ultrafeiner Kieselsäurestaub mit einer spezifischen Oberfläche von 5 bis 200 m^2/g , und 20 bis 80 % Kalk und/oder ein kalkenthaltendes Material, sowie 0 bis 40 % Zusätze enthält, gebildet und unter Entwässerung daraus grüne Formkörper gebildet, die dann, gegebenenfalls nach Pressen und Vorhärten, autoklaviert werden. Als "kalkenthaltendes Material" werden auch Materialien genannt, die in Gegenwart von Wasser Kalk freisetzen, wie z. B. Portlandzement. Als neben den Zellulosefasern, die unbedingt vorhanden sein müssen, bevorzugte Fasern sind synthetische anorganische Fasern, wie Mineralwolle, Glas-, Kohlenstoff- und Stahlfasern, synthetische organische Fasern wie Polyester-, Polyvinyl-, Polyvinylalkohol-, Polyäthylen-, Polyacrylnitril und Polyacrylamid, und natürliche organische Fasern, wie Zellulosefasern genannt.

Bei den gegebenenfalls vorhandenen Zusätzen werden Füllstoffe wie Glimmer, Vermiculit, Kieselgur, Perlit, Blähton, Diatomit und gemahlener Quarz, kieselsäurehaltiger Sand und Flugasche, Färbemittel, Mittel zum

Wasserdichtmachen, Abbinde- und Härtungsbeschleuniger wie Calciumchlorid und Aluminiumsulfat, Flockungsmittel und Dispergiemittel, Filtersubstanzen wie Wollastonit-Kristalle, organische und anorganische Plastifikatoren und Faserdispergiemittel wie z. B. hydrophile anorganische kolloidale Teilchen wie hydrophile Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche größer als $100 \text{ m}^2/\text{g}$, sowie behandelte oder unbehandelte kolloidale Partikelchen genannt.

Die Autoklavenbehandlung findet gemäß der EP-A 0 127 960 bei Temperaturen zwischen 100 und 240°C , vorzugsweise von 130 bis 190°C statt; die grünen Formkörper - wobei als Formkörper Träger, Blöcke, Rohre und Flach- bzw. Wellplatten genannt sind - können verpreßt, d. h. einer mechanischen Druckbehandlung unterworfen sowie, insbesondere bei 20 bis 100°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 bis 100% während 6 bis 24 Stunden, vorgehärtet werden.

Alle diese Vorschläge gehen in die Richtung des Ersatzes der Asbestfasern durch Austauschfasern, wobei die Faserzusätze einerseits in ihrer Wirkung im fertigen Formkörper und andererseits in ihrer Wirkung als Prozeßfasern, d. h. in ihrer Wirkung während der Herstellung der Formkörper, insbesondere beim Naßverfahren, zu betrachten sind.

Bei diesbezüglichen Versuchen hatte sich herausgestellt, daß von den Austauschfasern Zellulosefasern am ehesten mit den Asbestfasern vergleichbar sind; Kunststofffasern ergeben eine höhere Schlagzähigkeit im fertigen Produkt als Zellulosefasern, die aber als Prozeßfasern bessere Eigenschaften zeigen.

Auf der anderen Seite weiß man, daß alles in Frischbeton lediglich physikalisch gebundene Wasser zu 100% als Porenvolumen im ausgehärteten Beton wiederkehrt und es praktisch wie theoretisch unmöglich ist, porenfreien Beton herzustellen, da auch chemisch gebundenes Wasser nach abgeschlossener Hydratisierung etwa 25% seines ursprünglichen Volumens als Porenvolumen hinterläßt.

Bei hochzellulosefaserhaltigen Faserbetonformkörpern wurden eine schlechte Eignung zur Außenanwendung und hohe Porosität festgestellt; möglicherweise haben Zellulosefasern auch in der Zementmatrix noch die Eigenschaft, Feuchtigkeit aufzunehmen und abzugeben und es wurden Lockerungen und Sprengungen der Matrix beobachtet, die auf diese Eigenschaft schließen lassen, da mit Feuchtigkeitsaufnahme stets ein starkes Quellen der Fasern, besonders im alkalischen Milieu, verbunden ist.

Es bestand daher die Aufgabe, Zellulosefasern so zu modifizieren, daß sie einerseits möglichst wenig physikalisch gebundenes Wasser in den Frischbeton mitnehmen bei beibehaltener Bindemittelretention, so daß um die Fasern keine Porenräume entstehen, und andererseits die Fasern im Matrixverbund keine Quellneigung zeigen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, direkt mit mindestens einem bekannten hydrophobierenden Leimungsmittel für Zellulosefasern behandelte Zellulosefasern bei der Herstellung von Faserzementformkörpern einzusetzen, gegebenenfalls zusammen mit anderen Faserzusätzen und/oder faserähnlichen Zusätzen wie Fibrider, wobei in der Mischung so behandelte Zellulosefasern und/oder Zellulosefasern neben einem an Zellulosefasern bindenden derartigen Leimungsmittel vorliegen.

Die DE-PS 3 423 286 betrifft keine Mischung zur Herstellung von hydraulisch gebundenen Formkörpern, sondern eine Weichstoffflachdichtung, die als Füllstoff ein Gemisch aus pyrogener Kieselsäure mit Feldspat, gefällter Kieselsäure und/oder Dolomit enthält und die Form eines Faservlieses hat, das 5 bis $15 \text{ Gew.}\%$ Sulfatzellstoff enthalten kann und auf Latexbasis (d. h. organisch) vorgebunden ist (Nitrilbutadienlatex) sowie anschließend mit flüssigem Polybutadien imprägniert und die Imprägnierung endlich peroxidisch vernetzt wird.

Die DE-OS 28 29 759 betrifft eine Masse auf Mineralfaserbasis (SiO_2 bzw. Silikatfasern) mit einem Gehalt an Ton (z. B. Kaolin), die organisch zu sogenannten Kartonplatten gebunden wird. Es können $0,5$ bis $7 \text{ Gew.}\%$, vorzugsweise 1 bis $5 \text{ Gew.}\%$, Zellulosefasern - bezogen auf Trockensubstanz - enthalten sein. Die Zellulosefasern haben in diesen bekannten Platten einen völlig anderen Zweck als bei Faserzementplatten; die Produkte lassen sich nicht vergleichen.

Die DE-OS 21 58 654 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von zementgebundenen Holz-Span- od. dgl. Platten, bei dem den Spänen Wasser und Zement beigemischt, ein Formling gebildet und dieser verpreßt wird. Dieses Verfahren (siehe z. B. 1. Absatz auf Seite 2 der Druckschrift) ist kein Naßverfahren im Sinn der FZ-Technik. Der Vorschlag zur Festigkeitserhöhung der gemäß der DE-OS hergestellten Spanplatten geht dahin, der Mischung aus Holzspänen, Zement und Wasser eine Mischpolymerisatdispersion (insbesondere PVC-Mischpolymerisat) zuzusetzen. Dieses Mischpolymerisat ist kein Zellulosefasernleimungsmittel, sondern bildet einen Harzüberzug auf den Spänen, der zwar auch eine gewisse wasserabweisende Wirkung hat, aber im wesentlichen als Bindemittel einerseits für die Späne, wodurch auch die Zementteilchen besser haften, und andererseits für die gesamte Platte dient, was eine Reduktion der Zementmenge ermöglicht.

In ähnlicher Weise wie die DE-OS 21 58 654 betrifft die DE-OS 20 26 700 eine Schicht- und Preßplatte, die hier aus zerkleinertem und aufgerissenen Riedgras besteht, der Holzspäne oder Sägemehl nach Aufspritzen eines Leimgemisches in der jeweils gewünschten Dichte zugesetzt und aufgepreßt werden. Dies ist ein Trockenverfahren, bei dem ein inhomogenes Schichtprodukt entsteht und hat mit einem Naßverfahren zur Ausbildung eines hydraulisch gebundenen FZ-Produktes nichts zu tun.

Die DE-PS 846 524 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von FZ-Produkten, z. B. ein übliches Hatschek-Naßverfahren, bei dem vorbehandelte Zellulosefasern eingesetzt werden. Dazu werden die Zellulosefasern zuerst

im wesentlichen mit Harzen überzogen, die mit den Hydroxylgruppen der Zellulose reagieren. Die dafür angegebenen Aminoplaste, wie Melamin-, Carbamid- und Polyäthyliminharze (richtig wahrscheinlich Polyäthyleniminharze) reagieren zwar als kationische Harze mit der Zellulose - so z. B. ist Melaminharz eine typische Knitterfestausrüstung für Baumwollstoffe - sind aber in der Papierindustrie nicht als Leimungsmittel, sondern als Rückhalte-, Naßfestigungs- und Trockenfestigungsmittel bekannt und haben keinerlei hydrophobierende Wirkung. Dies ist offensichtlich auch gemäß der DE-PS 846 524 erkannt worden, da dort angegeben ist, daß nach dem Überziehen der Fasern mit den angegebenen Harzen diese zusätzlich mit wasserabstoßenden Substanzen behandelt werden können, wobei als Beispiel Kolophonium, das klassische Papierleimungsmittel, genannt ist.

Die DE-PS 846 524 offenbart also lediglich, beim Naßverfahren zur Herstellung von Faserzementprodukten Zellulosefasern einzusetzen, die zuerst mit einem Harzüberzug versehen und dann mit einem hydrophobierenden Papierleimungsmittel behandelt worden sind. Das Papierleimungsmittel dient also zur Hydrophobierung von Körpern mit - gegebenenfalls vorher gehärteter und wenig tragfähiger - Kunststoffoberfläche, die jeweils als Kern eine Zellulosefaser aufweisen.

Demgegenüber wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, Zellulosefasern direkt mit einem bekannten hydrophobierenden Leimungsmittel für Zellulosefasern zu behandeln; was ein einstufiges Vorgehen unter völligem Erhalt der Tragfähigkeit der Zellulosefasern darstellt und durch den Stand der Technik weder geoffenbart noch nahegelegt ist.

Die CH-PS 636 831 betrifft den Zusatz einer wässrigen, anionischen Bitumenemulsion zu Faserzementmischungen, die nach dem Naßverfahren verarbeitet werden und die neben Mineralfasern, z. B. Asbestfasern, auch Zellulosefasern enthalten können. Dabei wird so vorgegangen, daß der gebildeten Faserstoff/Zementsuspension in Wasser anschließend die anionische Bitumenemulsion zugesetzt wird, die eine erhöhte Stabilität aufweisen muß, damit sie nicht auf Grund des stark alkalischen Milieus sofort bricht. Nach dem Brechen der Emulsion sind die feinen Bitumenpartikel im Produkt gleichmäßig verteilt, wodurch eine Dichtwirkung auftritt, so daß der Tendenz der Zellulosefasern zur Feuchtigkeitsaufnahme entgegengewirkt wird. Es liegt auf der Hand, daß eine Bitumenemulsion kein hydrophobierendes, an Zellulosefasern bindendes Leimungsmittel ist - wie dies erfindungsgemäß vorgesehen ist.

Bei der Auswahl des Leimungsmittels, das erst beim Anmachen der Mischung an die Zellulosefasern binden soll, ist vor allem an ein Reaktivleimungsmittel gedacht, das im alkalischen Milieu auf die Zellulosefasern aufzieht.

Auch generell sind Reaktivleimungsmittel bevorzugt, die auch als Innenleimungsmittel bezeichnet werden und mit bestimmten Gruppen der Zellulose reagieren und somit - zumindest nicht ohne Anwendung von zusätzlichen Maßnahmen - nicht in beliebiger Menge auf die Fasern aufziehen.

Als besonders wirkungsvoll haben sich Innenleimungsmittel auf Diketenbasis gezeigt, da sie sehr alkalibeständig sind und eine ebensolche Leimung ergeben.

Derartige Innenleimungsmittel sind für Zellulosefasern bekannt; als Beispiele für handelsübliche Diketene werden die Alkyldiketene Aquapel 360, Basoplast 200 D und Teroson GR 940 genannt. Die Diketene, eigentlich Keten-Dimere, entsprechen der allgemeinen Formel



worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander eine organische hydrophobe Kohlenwasserstoffgruppe mit 8 - 40 Kohlenstoffatomen darstellen.

Die organischen hydrophoben Kohlenwasserstoffgruppen R_1 und R_2 , die zum Leimen von Zellulosefasermaterial geeignet sind, sind solche, in denen die hydrophobe Gruppe eine höhere Alkylgruppe mit mindestens etwa 8 Kohlenstoffatomen ist, wie Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Tetracosyl- und Pentacosylgruppen, und auch höhere Alkylgruppen, die bis zu etwa 40 Kohlenstoffatome enthalten, falls dies gewünscht wird, obwohl solche mit etwa 12 - 30 Kohlenstoffatomen bevorzugt sind. Die entsprechenden Alkenylgruppen mit etwa 8 - 40 Kohlenstoffatomen sind auch geeignet, Beispiele sind Decenyl-, Tridecenyl-, Heptadecenyl-, Octadecenyl-, Eicosenyl- und Tricosenylgruppen. Aalkyl-, Alkaryl- und alkylsubstituierte Cycloalkylgruppen mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen können auch verwendet werden, z. B. 4-tert.-Butylphenyl-, Octylphenyl-, Nonylphenyl-, Dodecylphenyl-, Tridecylphenyl-, Pentadecylphenyl-, Octadecylphenyl-, Heneicosylphenyl-, Nonylcyclopropyl-, Dodecylcyclobutyl-, Tridecylcyclopentyl-, Tetradecylcyclohexyl-, Pentadecylcycloheptyl-, und Octadecylcyclohexylgruppen. Jede dieser Alkyl-, Alkenyl-, Alkaryl- und Alkylcycloalkylgruppen kann nicht-störende inerte Substituenten enthalten. Von diesen inerten Substituenten können Äther-, Carboalkoxy-, Alkyl-, Aryloxy-, Arylalkyloxy-, Keto(carbonyl)-tert.-amidgruppen usw. genannt werden. Als Beispiele für Reste, die bis zu einem größeren Ausmaß in der hydrophoben Gruppe vorzugsweise nicht vorhanden sein sollten, können genannt werden Hydroxylgruppen, Amidgruppen, die Amidwasserstoff enthalten, primäre und sekundäre Aminogruppen, nicht-

stabile Halogene und Carboxylgruppen und andere saure Gruppen. Für den Fachmann ist es offensichtlich, welche Gruppen verwendet werden können, wenn unerwünschte Nebenreaktionen vermieden werden sollen.

Vorzugsweise stellen R_1 und R_2 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 12 - 30 Kohlenstoffatomen dar. Die Keten-dimeren können auch ein Gemisch mindestens zweier der vorstehend erwähnten Verbindungen sein.

Die Keten-dimeren werden wie üblich hergestellt, beispielsweise durch Umsetzung von Thionylchlorid und Carbonsäuren, die die vorstehend erwähnten hydrophoben Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, um die entsprechenden Säurechloride zu ergeben, die anschließend durch Chlorwasserstoffabspaltung zu Keten-dimeren dimerisiert werden.

Die Keten-dimer-Gruppe reagiert mit den Hydroxygruppen der Zellulosemoleküle, wodurch eine irreversible Bindung zwischen dem Zellulosemolekül und den organischen hydrophoben Kohlenwasserstoffgruppen in dem Keten-dimer-Molekül resultiert. Beim Zusatz von Keten-dimeren zu einer wässrigen Suspension von Zellulosefasern als sogenannte Rührwerkszusätze (beater additives) werden die Keten-dimeren in Wasser mit Hilfe von Dispergiernmitteln dispergiert.

Es ist auch bekannt, daß die Ausbeute bei der Reaktion zwischen den Ketendimeren und den Zellulosefasern ansteigt, wenn die wässrigen Dispersionen der Keten-dimeren ein kationisches Dispergiernmittel enthalten. Bei Verwendung dieser kationischen Dispersionen bekommen die Keten-dimer-Teilchen eine verbesserte Affinität gegen die leicht negativ geladenen Zellulosefasern, wodurch die Ausbeute der Reaktion verbessert wird.

Als kationische Dispergiernmittel können jegliche üblichen wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren kationischen Polymeren verwendet werden. Diese sind bisher als Rückhaltemittel (retention agents), Naßfestigungsmittel (wet strength agents) oder Trockenfestigungsmittel (dry strength agents) bei der Papierherstellung beschrieben und als Beispiele für die bevorzugten kationischen wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polymeren können Polyäthylenimin, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Polyamid-polyamin Harz oder sein Epichlorhydrin-modifiziertes Derivat genannt werden. Besonders günstige Ergebnisse wurden mit kationischem Polyvinylpyrrolidon erzielt, während kationische Stärke, die bei der Papierherstellung sehr häufig als kationisches Dispergiernmittel eingesetzt wird, im vorliegenden Zusammenhang das Abbinden der Zementmatrix negativ beeinflussen kann.

Die Kombination Keten-dimer und kationisches Dispergiernmittel kann zur Verbesserung der Ausbeute bei der Leimreaktion dahingehend modifiziert werden, daß zusätzlich eine Alkyl-hydroxyalkyl-zellulose zugesetzt wird, die ebenfalls als Dispergiernmittel wirkt. Die Alkyl-hydroxyalkyl-zellulose, die in das Dispergiersystem eingearbeitet wird, umfaßt vorzugsweise eine wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Zellulose mit einer Brookfield-Viskosität im Bereich von 20 bis 12000 cP in einer 2 %-igen Lösung bei einer Temperatur von 20 °C. Als Beispiele für geeignete Arten dieser Zellulose können solche genannt werden, in denen die Alkylgruppe eine Niedrig-alkylgruppe, vorzugsweise Methyl oder Äthyl, ist und worin die Alkyl-hydroxygruppe eine Hydroxy-niedrig-alkylgruppe, wie die Äthylhydroxy- oder Propylhydroxygruppe, ist. Die Kohlenstoffkette in der Hydroxyalkylgruppe kann auch durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein. Es kann auch zweckmäßig sein, ein Gemisch dieser Zelluloseäther zu verwenden.

Weiterhin lassen sich mit Ketendimeren behandelte Zellulosefasern sehr günstig als Faserzusatz für Faserzementprodukte einsetzen, wenn zu ihrer Behandlung weiterhin ein wasserlösliches Dicyandiamid/Formaldehydkondensat eingesetzt wird, das z. B. durch Umsetzung von Dicyandiamid, Formaldehyd und einem Ammoniumsalz erhalten wird, so daß die wässrige Behandlungsphase für die Zellulosefasern das Keten-dimer, das Kondensat und einen oben genannten kationischen Emulgator enthält.

Anstelle von oder zusätzlich zum genannten Formaldehydkondensat kann auch ein kationisches Harz eingesetzt werden, das das Reaktionsprodukt von Epichlorhydrin mit einem Kondensat aus Cyanamid oder Dicyandiamid und einem Polyalkylenpolyamin ist.

Ebenso können anstelle von oder zusätzlich zu Ketendimeren andere hydrophobierende, zellulosereaktive Leimungsmittel eingesetzt werden, z. B. hydrophobe organische Isocyanate. Die Auswahl und Abstimmung der Bestandteile der wässrigen Behandlungsphase richtet sich neben der hydrophobierenden Wirkung auch nach der Beständigkeit der erhaltenen "Leimung" in der stark alkalisch reagierenden Zementmatrix.

Bei den organischen Isocyanaten kommen vor allem solche in Frage, die mindestens 12 und vorzugsweise 14 - 36 C-Atome aufweisen. Beispiele sind Kolophoniumisocyanat, Dodecylisocyanat, Octadecylisocyanat, Tetradecylisocyanat, Hexadecylisocyanat, Eicosylisocyanat, Docosylisocyanat, 6-Äthyldecylisocyanat, 6-Phenyldecylisocyanat, und Polyisocyanate wie 1,18-Octadecyldiisocyanat und 1,12-Dodecyldiisocyanat, in denen eine langkettige Alkylgruppe mit zwei Isocyanatresten verknüpft ist.

Die Menge der in den erfindungsgemäßen Mischungen eingesetzten vorbehandelten Zellulosefasern ist nicht kritisch, es wurde jedoch gefunden, daß schon bei geringen Zusätzen ausgezeichnete Eigenschaften der Verbundmatrix erhalten werden und auch bei hohen Zusätzen eine geringe Porosität zu beobachten ist.

Besonders günstige Resultate werden dabei mit Ansätzen erzielt, die als reine Zementmatrix bereits erhöhte Festigkeiten aufweisen, wie insbesondere solche, die kondensierte Kieselsäure enthalten.

Eine besonders vorteilhafte Mischung ist dadurch gekennzeichnet, daß in der Trockenmischung 1 - 4,5 % Fasern und/oder Fibrille, 50 - 80 % Bindemittel, 10 - 30 % innerte Füllstoffe und 5 - 20 % reaktive Füllstoffe, insbesondere kondensierte Kieselsäure, vorliegen.

Weiterhin wurde überraschenderweise gefunden, daß sich die erfindungsgemäßen Mischungen, insbesondere, wenn sie einen niedrigen Faserstoffgehalt aufweisen, sehr günstig naß verarbeiten lassen und einen ausgezeichneten Matrixverbund der damit gebildeten Formkörper ergeben, wenn sie mindestens einen nicht faserförmigen Kunststoff, insbesondere in Form einer Dispersion, vorzugsweise mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 50 %, bevorzugt einer Dispersion auf Acrylbasis, enthalten. Der Gehalt liegt dabei insbesondere im Bereich von 1 bis 8 % Kunststoff, bezogen auf die Trockenmischung. Dabei sind beispielsweise alle Kunststoffdispersionen geeignet, die man dem Zement zusetzen kann, um seine Verarbeitbarkeit und Naßfestigkeit zu verbessern, sowie die Reißanfälligkeit herabzusetzen und/oder die Elastizität zu erhöhen. So ist z. B. eine weichmacherfreie, wässrige Copolymerisat-Dispersion aus einem Acrylsäure-Ester und Styrol mit einem Feststoffgehalt von ca. 50 % geeignet. Ebenso können auch reine Acrylat-Dispersionen oder nichtionogene, selbstvernetzende, reine Acrylat-Dispersionen mit einem Feststoffgehalt zwischen 40 % und 50 % verwendet werden. Als vorteilhaft haben sich nichtionogene bzw. anionische Dispersionen gezeigt. Im Falle von selbstvernetzenden reinen Acrylat-Dispersionen können zur Verbesserung der Vernetzung bestimmte Katalysatoren auf der Basis von Oxalsäure oder Paratoluolsulfonsäure verwendet werden. Auch der Zusatz von Diäthylaminoäthanol ist vorteilhaft. Als Handelsprodukte für Vinylacetatdispersionen werden Mowilith und für Acrylatdispersionen Neo-Cryl genannt.

Bei diesen Kunststoffen handelt es sich nicht um solche, die üblicherweise zur Verflüssigung von Wasser/Zementmischungen eingesetzt werden (z. B. "Verflüssiger" oder "Super-Verflüssiger").

In den erfindungsgemäßen Mischungen werden neben vorbehandelten Zellulosefasern gegebenenfalls Synthesefasern, insbesondere Polyvinylalkoholfasern und/oder Polyacrylnitrilfasern als Faserkomponente eingesetzt. Ebenfalls können Polyolefinfasern, wie Polypropylen- und Polyäthylfasern, sowie Polyaramidfasern eingesetzt werden.

Dabei sind unter Zellulosefasern alle derartigen Fasern zu verstehen, ohne Rücksicht auf die Art der Fasergewinnung. Als Beispiele werden folgende angegeben:

Zellstoff aus

-Hartholz)
) Holzfaser, besonders Nadelholz-Sulfatzellstoff (Kraftzellstoff)

-Weichholz)

- Jute)
- Hanf)
) Bast-Stengelfaser

- Flachs)
- Ramie)

- Sisal)
) Blattfaser
- Abaca)

Holzschliff

Refiner-Holzstoff (MP)

Thermomechanischer Holzstoff (TMP)

Recyclingprodukte wie Altpapier oder -pappe

Der im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Mischungen verwendete Begriff Synthesefasern umfaßt alle organischen und anorganischen Fasern wie z. B. Polyacrylnitril-, Polyvinylalkohol-, Polyäthylen-, Polypropylen-, Glas-, Kohlenstoff- oder keramische Fasern. Die Länge dieser Fasern liegt vorteilhaft zwischen 2 und 8 mm. Sie sind umso geeigneter, je dünner ihr Durchmesser ist. Derzeit werden Fasern mit einem Durchmesser zwischen 10 und 100 µ eingesetzt. Es ist aber auch die Verwendung von dünneren Fasern denkbar.

Der Zusatz von Fibrinen zu Zementmischungen, insbesondere Faserzementmischungen, ist u. a. bereits in der AT-PS 355 486 beschrieben; ihre Definition kann aus dieser Druckschrift entnommen werden. Insbesondere geht es dabei um organische Fibrine.

Insbesondere liegen in den erfindungsgemäßen Mischungen 2 - 4,5 % Zellstofffasern und 0,5 - 3,0 % Polyvinylalkohol- und/oder Polyacrylnitrilfasern vor.

Bei Verwendung von Fibrinen sind insbesondere Mischungen vorteilhaft, die 0,5 - 1,5 % Fibrine, 2 - 3,5 % Zellstofffasern und 0 - 1,5 % Synthesefasern enthalten.

Weiterhin wurde gefunden, daß man sehr günstige Verarbeitungs- und Matriceigenschaften erhält durch den

Einsatz von vorbehandelten Zellstoffasern, die zusätzlich mit einem anorganischen Füllstoff beladen werden, wobei die Beladung vorteilhaft vor der Leimung erfolgt.

Als Beladefüllstoff kommen alle im System reaktive oder nicht reaktive Füllstoffe in Frage, die auch als Zusätze zur Matrix verwendbar sind, also z. B. Magnesit, Kalksteinmehl, Quarzmehl, Hochofenschlacke, Traß, Ziegelmehl, Wollastonit, Montmorillonit, Bentonit, Vermikulit und kondensierte Kieselsäure, wobei die Korngröße der Füllstoffe etwa im Bereich üblicher Zementfeinheiten liegt, aber auch feinere oder gröbere Produkte möglich sind. Für die Faserbeladung werden feinteilige Produkte bevorzugt.

Kondensierte Kieselsäure (KSS oder CSF = condensed silica fume) ist ein auf dem Zement/Faserzementsektor bereits vorgeschlagenes großtechnisches staubförmiges Metallhüttenabfallprodukt aus der Si-Metallurgie; üblicherweise mit SiO_2 -Gehalten zwischen 75 und 99 % und einer spezifischen Oberfläche (BET) zwischen

15 und $30 \text{ m}^2/\text{g}$ und es hat sich herausgestellt, daß es zur Beladung von Faserstoffen, insbesondere Zellulosefasern, im Rahmen der erfindungsgemäßen Mischungen sehr günstige Ergebnisse bringt. Bei Zellulosefasern kann nämlich nicht nur die Faser mit einem feinteiligen Füllstoff umhüllt, sondern auch deren Innenlumen beladen werden nach dem sogenannten lumen loading-Verfahren. Bei der Verwendung von KSS geht man dabei insbesondere so vor, daß man zuerst Zellstoff auf ca. 20°SR bis 35°SR aufmahlt und zu den in Wasser suspendierten Fasern einen Teil (ca. die doppelte Gewichtsmenge der trockenen Fasern) KSS dazugibt und unter hohen Turbulenzen rührt. Unter diesen Bedingungen dringt ein Teil der Kieselsäurestaubteilchen, u. a. durch die Hoftüpfel, in das Lumen der Zellstofffaser ein. Durch diese Art der Behandlung (Lumen-Loading) wird die Faser nicht nur außen von KSS umhüllt, sondern auch im Inneren gefüllt. Dadurch läßt sich die Lebensdauer der Zellstofffaser im Produkt verlängern, weil KSS durch seinen sauren Charakter bewirkt, daß die nähere Umgebung der Zellstofffaser einen geringeren Grad an Alkalität aufweist. Dadurch wird der im stark alkalischen Medium unter Luftzutritt beobachtete Abbau der Zellstofffaser verlangsamt. Durch Laborversuche konnte festgestellt werden, daß die Zellstofffaser durch diese Behandlung bis zu 20 % ihres eigenen Gewichtes an Kieselsäureteilchen in ihrem Lumen aufgenommen hat.

Dabei können Fixierungsmittel für den Füllstoff an und in der Faser verwendet werden, z. B. Flockungsmittel wie Aluminiumsulfat, gegebenenfalls zusammen mit üblichen, insbesondere neutralen bis anionischen Flockungshilfsmitteln. Als Flockungshilfsmittel, die auch generell als Verarbeitungshilfen beim Naßverfahren eingesetzt werden können, sind anionische Polyacrylamide (z. B. Percol E10 von Allied Colloids oder AP45 von Dow Chemical) bevorzugt.

Zur Leimung werden beispielsweise die Zellulosefasern aufgemahlen und üblicherweise bei $20 - 35^\circ\text{SR}$ mit dem Leimungsmittel behandelt; vorteilhaft werden sie nach der Behandlung getrocknet und als trockener Faserbestandteil bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen eingesetzt. Die Fasern brauchen dann nur mehr aufgeschlagen, d. h. fein verteilt, zu werden. Ein besonders vorteilhafter Weg zum Einsatz der leimungsmittelbehandelten Zellulosefasern in Faserzementmischungen ist der, bei dem das Leimungsmittel erst bei der Herstellung des Faserzementansatzes zugegeben wird, wobei die Leimung sozusagen in situ beim Anmachen des Ansatzes erfolgt. Es ist auch möglich, die Leimungsmittelbehandlung schon während des Herstellungsverfahrens für die Zellulosefasern durchzuführen, insbesondere vor deren Endtrocknung im Zuge der Entwässerung.

Als Bindemittel werden vorzugsweise hydraulische Bindemittel eingesetzt, also insbesondere solche, die Kalk enthalten oder Kalk freisetzen. Von den Zementen sind dies u. a. Portlandzement, Hüttenzemente und Aluminatzemente. Ebenso können Gipse und Magnesiumoxidbinder eingesetzt werden.

Wie bereits erwähnt, können die erfindungsgemäßen Mischungen auch übliche Zuschläge und Hilfsstoffe enthalten, z. B. Abbindebeschleuniger oder Verzögerer. Die entwässerten Produkte können gepreßt werden, müssen aber nicht. Bei der Aushärtung kann Wärme zur Beschleunigung der chemischen Reaktion zwischen dem Kalziumhydroxid und dem KSS angewendet werden. Es hängt vom jeweiligen Verfahren ab, ob Temperaturen unter 100°C oder über 100°C (Autoklav) gewählt werden. Wichtig ist aber, daß die relative Luftfeuchte lokal über 95 % beträgt. Es ist auch möglich, Platten zur Aushärtung eine bestimmte Zeit, z. B. 8 - 48 h, in Wasser von 40°C bis 90°C zu stellen.

Ebenfalls wurde bereits eingangs erwähnt, daß die erfindungsgemäßen Mischungen nach allen auf dem Gebiet der Faserzementtechnologie bekannten und üblichen Verfahren verarbeitet werden können, sowie die wesentlichsten dieser Verfahren aufgezählt. Insbesondere geht man so vor, daß dabei die gepreßten oder ungepreßten Formkörper vor, während und/oder nach dem Abbinden einer Härtung bei Temperaturen bis zu etwa 220°C , insbesondere zwischen 60 und 180°C , während einer Zeitspanne von bis zu etwa 45 h, insbesondere von 8 bis 40 h, unterzogen werden.

Weiterhin können die zum Abbinden einer Wärmeeinwirkung unterworfenen Formkörper gleichzeitig einer Pressung unterworfen werden.

Günstig können auch die Formkörper verpreßt und anschließend in einem Wärmetunnel abgebunden werden.

Wie üblich, können die Formkörper zur Abbindung zwischen erwärmte Formplatten gebracht werden, wobei über diese Platten gegebenenfalls eine Pressung erfolgt.

Die Wärme- und gegebenenfalls Preßbehandlung kann, ebenfalls in üblicher Weise, an zwischen Formplatten gestapelten Formkörpern erfolgen.

Typische Zusammensetzungen für erfindungsgemäße Mischungen sind wie folgt:

5	Gesamtgehalt an Fasern und/oder Fibrillen (z. B. Zellulosefasern oder z. B. Mischung aus Sulfatzellstoff mit ein oder mehreren synthetischen Fasern und/oder Fibrillen)	- bis zu 30 %, insbesondere 1 - 12 %
	Hydraulische Bindemittel	- 50 - 80 %, insbesondere 55 - 80 %
10	Füllstoff inert	- 10 - 30 %
	Füllstoff reaktiv (KSS)	- 5 - 20 %
	Kunststoff	- bis zu 8 %

Zur Veranschaulichung des Einsatzes von vorbehandelten Zellulosefasern wurden folgende Versuche gemacht:

Verwendete Materialien:

- 15 - Nadelholzsulfatzellstoff, gemahlen in einer PFI-Mühle auf 25°SR
 - handelsübliche wässrige Alkyldiketen dispersion: Basoplast 200 D enthaltend ca. 6 % Alkyldiketen
 - Leitungswasser: 4 - 5°dH
 - Zementwasser: Leitungswasser wurde mit 10 Gew.-% handelsüblichem Portlandzement PZ 275H 12 h
 geführt, die Feststoffe absitzen gelassen und das klare Wasser filtriert.
 20 - Zement: es wurde handelsüblicher Portlandzement PZ 275H verwendet

Versuch 1:

- 30 g Zellstoff wurden mit 5 % der Alkyldiketen-Suspension bei 3 % Stoffdichte 10 min verrührt, mit
 Zementwasser auf 0,5 % Stoffdichte aufgefüllt und 1 h gerührt. Danach wurden auf einem Rapid-Köthen
 25 Blattbildner mit Zementwasser Blätter gemacht und im Vakuum bei 53 °C getrocknet.
 Die so gebildeten Blätter wiesen bei der Leimungsgradprüfung nach Brecht-Liebert (einer automatisierten
 Tintenschwimmprobe) Tintendurchschlagszeiten von über 1 h auf. Analog gemachte Blätter ohne
 Alkyldiketenzusatz schlugen innerhalb von Zehntelsekunden durch.

Versuch 2:

Herstellung von Faserzementplättchen:

- Zu 10 g in etwa 500 ml Wasser suspendiertem Zellstoff von 35°SR wurden 0,05 g einer handelsüblichen
 wässrigen Alkyldiketen-Suspension mit ca. 6 % Alkyldiketen zugesetzt und nach 2-minütigem Rühren 120 g
 Zement eingerührt. Die erhaltene Masse wurde über eine Siebpresse entwässert, der gebildete Formkörper in einer
 35 Umgebung von 20 °C bei 95 - 100 % relativer Luftfeuchte 28 Tage gelagert.
 Für einen Vergleichsversuch wurden Formkörper nach der oben beschriebenen Methode erzeugt, doch die
 Zugabe von Diketen-Suspension weggelassen. An den erhärteten Probekörpern wurde die Wasseraufnahme
 geprüft. Sie beträgt bei den Probekörpern ohne Diketen 24 % und bei den Probekörpern mit Diketen 11,5 %.

PATENTANSPRÜCHE

- 45 1. Mischung zur Herstellung von faserhaltigen hydraulisch gebundenen Formkörpern nach dem Naßverfahren, die
 ein kalkhaltiges oder kalkabgebendes Bindemittel, oberflächenbehandelte Zellulosefasern und gegebenenfalls
 andere Fasern, insbesondere organische Synthesefasern, und/oder Fibrillen sowie gegebenenfalls reaktive und/oder
 inerte anorganische Füllstoffe sowie gegebenenfalls Anmachwasser enthält, dadurch gekennzeichnet, daß
 50 direkt mit mindestens einem bekannten hydrophobierenden Leimungsmittel für Zellulosefasern behandelte
 Zellulosefasern und/oder Zellulosefasern neben mindestens einem hydrophobierenden, an Zellulosefasern
 bindenden Leimungsmittel für Zellulosefasern in der Mischung vorliegen.
 2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit mindestens einem eine im alkalischen
 Milieu beständige Leimung erzeugenden Leimungsmittel für Zellulosefasern behandelte Zellulosefasern und/oder
 60 Zellulosefasern neben mindestens einem im alkalischen Milieu an Zellulosefasern bindenden, insbesondere
 reaktiven Leimungsmittel für Zellulosefasern vorliegen, wobei als Leimungsmittel insbesondere solche auf
 Diketenbasis eingesetzt sind.

3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Trockenmischung bis zu 30 %, vorzugsweise 1 bis 12 %, insbesondere 1 bis 4,5 % Fasern und/oder Fibride, 50 bis 80 % Bindemittel, 10 bis 30 % inerte Füllstoffe und 5 bis 20 % reaktive Füllstoffe, insbesondere kondensierte Kieselsäure, vorliegen.
- 5 4. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Trockenmischung bis zu 8 % mindestens eines nicht faserförmigen Kunststoffes, insbesondere in Form einer Dispersion, vorzugsweise mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 50 %, bevorzugt einer Dispersion auf Acrylbasis, vorliegen.
- 10 5. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß neben den Zellulosefasern Polyvinylalkoholfasern und/oder Polyacrylnitrilfasern und/oder Polyolefinfasern und/oder Polyaramidfasern vorliegen.
- 15 6. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß 2 bis 4,5 % Zellstofffasern und 0,5 bis 3,0 % andere Fasern, insbesondere Polyvinylalkohol- und/oder Polyacrylnitrilfasern vorliegen.
- 20 7. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 1,5 % Fibride, 2 bis 3,5 % Zellstofffasern und 0 bis 1,5 % Synthesefasern vorliegen.
- 25 8. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem Füllstoff, insbesondere kondensierter Kieselsäure, beladene Zellulosefasern vorliegen.
- 30 9. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß in wässriger Aufschlämmung unter hoher Turbulenz mit Füllstoff, insbesondere kondensierter Kieselsäure, beladene Zellstofffasern vorliegen, die gegebenenfalls zusätzlich mit einem Fixierungsmittel, vorzugsweise mit Aluminiumsulfat als Flockungsmittel, insbesondere zusammen mit einem neutralen bis anionischen Flockungshilfsmittel, bevorzugt einem Polyacrylamid, behandelt worden sind.
- 35 10. Verfahren, insbesondere Naßverfahren, zur Bildung von Formkörpern unter Verwendung der Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem die gepreßten oder ungepreßten Formkörper vor, während und/oder nach dem Abbinden einer Härtung bei Temperaturen bis zu etwa 220 °C, insbesondere zwischen 60 und 180 °C, während einer Zeitspanne von bis zu etwa 45 h, insbesondere von 8 bis 40 h, unterzogen werden.
- 40 11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die zum Abbinden einer Wärmeeinwirkung unterworfenen Formkörper gleichzeitig einer Pressung unterworfen werden.
- 45 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei die Formkörper verpreßt und anschließend in einem Wärmetunnel abbinden gelassen werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei die Formkörper zur Abbindung zwischen erwärmte Formplatten gebracht werden, wobei über diese Platten gegebenenfalls eine Pressung erfolgt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Wärme- und gegebenenfalls Preßbehandlung an zwischen Formplatten gestapelten Formkörpern erfolgt.
15. Formkörper, gebildet aus einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9.